



10 Rec'd Points

0 EP 2004

505, 460

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/074533 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07F 5/04, 15/00, 市北区北13条西8丁目 Hokkaido (JP). 石山 竜生 (ISHIYAMA, Tatsuo) [JP/JP]; 〒060-0813 北海道 札幌市 北区北13条西8丁目 Hokkaido (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02569
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 5 日 (05.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-61044 2002 年 3 月 6 日 (06.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都 港区 港南一丁目 6 番 4 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮浦 憲夫 (MIYAURA, Norio) [JP/JP]; 〒060-0813 北海道 札幌
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 2 3 番 3 号 O R ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF HETEROARYL-TYPE BORON COMPOUNDS WITH IRIIDIUM CATALYST

(54) 発明の名称: イリジウム触媒を用いたヘテロアリール型ホウ素化合物の製造方法

(57) Abstract: The invention provides an economical, simple, and industrially advantageous process for the production of heteroaryl-type boron compounds by reacting an heteroaromatic compound with a boron compound in one step under mild conditions, which permits selective production of an aromatic heterocycle -monoboron compound and an aromatic heterocycle-diboron compound in high yield and which makes it possible to give both products at a desired ratio only by changing the charge ratio between the raw materials. Specifically, a process for production of heteroaryl-type mono- or di-boron compounds, characterized by reacting a heteroaromatic compound with bis(pinacolato)diboron or pinacolatodiborane in the presence of an iridium catalyst and a ligand such as bipyridyl.

(57) 要約: 本発明は、芳香族複素環化合物とホウ素化合物を一段階で且つ緩和な条件で反応させ、収率良くしかも原料の仕込み割合のみの変更で所望の割合で芳香族複素環モノホウ素化合物および芳香族複素環ジホウ素化合物を選択的に製造することが可能な、経済的で簡便かつ工業的に優れた方法を提供する。本発明は、芳香族複素環化合物とボロン化合物であるビス(ピナコラート)ジボロンまたはピナコラートジボランを、イリジウム含有触媒とビピリジルなどの配位子の存在下に反応させることを特徴とするヘテロアリール型モノまたはジホウ素化合物の製造方法を提供する。

Best Available Copy

WO 03/074533 A1

明細書

イリジウム触媒を用いたヘテロアリール型ホウ素化合物の製造方法

技術分野

本発明はイリジウム含有触媒を利用した芳香族複素環ホウ素化合物の製造法に関する。本発明により製造された芳香族複素環ホウ素化合物は、医農薬中間体及び機能性有機材料に有用であるビアリール誘導体類及びポリアリール誘導体を製造する際に、反応基質として用いることができる。

背景技術

従来、芳香族系炭化水素をホウ素化する方法は種々提案されている。例えば、(1) ハロゲン化アリールまたはアリールトリフラートとピナコールジボロンを利用する方法 (P. Rocca et al., J. Org. Chem., 58, 7832 1993)、(2) 芳香環をリチオ化した後、ホウ酸エステルと反応させる方法 (V. Snieckus, Chem. Rev., 90, 879 1990)、(3) ハロゲン化アリールをマグネシウムと反応させた後、ホウ酸エステルと反応させる方法 (A. R. Martin, Y. Yang, Acta. Chem. Scand., 47, 221 1993) などのベンゼン環をリチオ化、ハロゲン化またはトリフラートとしてからホウ素化する方法が知られている。

また、ベンゼン環を直接ホウ素化する例としては、(4) ハロゲン化ホウ素を利用する方法 (T. R. Kelly et al., Tetrahedron Lett., 35, 7621 (1994)、P. D. Hobbs et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 923 (1996)、T. R. Hoyer, M. Chen, J. Org. Chem., 61, 7940 (1996))、(5) Ir系の触媒を用いた方法 (Iverson, C. N.; Smith, M. R., III. J. Am. Chem. Soc., 121, 7696 (1999))、(6) Re系触媒を用いた方法 (Chen, H.; Hartwig, J. F. Angew. Chem. Int. Ed., 38, 3391 (1999)) (7) Rh系触媒を用いた方法 (Chen, H.; Hartwig, J. F. Science, 287, 1995. (2000), Cho, J.-Y.; Iverson, C. N.; Smith, M. R., III. J. Am. Chem.

Soc., 122, 12868, (2000), Tse, M. K.; Cho, J.-Y.; Smith, M. R., III. Org. Lett., 3, 2831, (2001), Shimada, S.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B. Angew. Chem. Int. Ed., 40, 2168 (2001)) (8) Ir系触媒を用いた方法(Cho, J.-Y.; Tse, M. K.; Holmes, Science, 295, 305 (2002), Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyauchi, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. J. Am. Chem. Soc., 124, 390 (2002))などが知られている。

しかしながら、芳香族系複素環化合物のホウ素化反応例は少なく、(9)酢酸水銀をインドールに作用させた後、ボランと反応させ、さらに加水分解する方法(K. Kamiyama, T. Watanabe, M. Uemura J. Org. Chem., 61, 1375 (1996))などが知られているだけである。

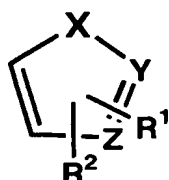
前記のように芳香環のホウ素化としては(1)～(9)の方法が知られているが、これら従来技術には以下の欠点がある。(1)～(3)の方法はベンゼン環のリチオ化、ハロゲン化またはトリフラート化を行うため工程数が多く、工業生産には問題がある。さらに(1)は使用するジボロンの2つのホウ素のうち1つしか使用されず、不経済であり、(2)及び(3)は反応性の高い中間体を経由するため使用する基質の官能基に著しい制限を受ける。(4)は反応条件が過酷であり、収率も低く、また、官能基を有した基質では異性体が生成するといった欠点がある。(5)～(7)では触媒の入手が困難であり、過酷な反応条件を必要とするといった問題点を有する。(8)ではベンゼン環のホウ素化を高収率で且つ一段階で行える方法も見られるが、芳香族複素環への応用例は知られていない。複素環へのホウ素化の適用である(9)はインドールに有害な酢酸水銀を作用させた後、毒性及び爆発等の危険性が高いボランを反応させるといった欠点がある。このような状況から、上記問題点を克服した新規な芳香族複素環のホウ素化反応の出現が望まれていた。

発明の開示

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、新規な芳香族複素環化合物のホウ素化を開発し、調製が容易なイリジウム含有触媒とピピリジン誘導

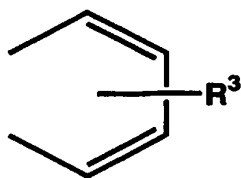
体を配位子とし、緩和な条件で収率良く反応が進行し、副生成物が少なく、芳香族複素環化合物を一段階でモノ及び／またはジホウ素化可能な極めて有用な芳香族複素環ホウ素化合物の製造方法を確立し本発明に到達した。

すなわち本発明の第 1 は、下記一般式 (I)



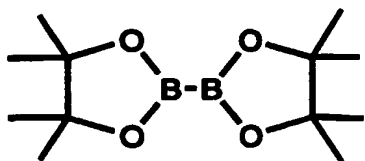
(I)

[式中、Xは酸素原子、硫黄原子、置換基を有しても良いイミノ基を意味し、YおよびZは同一または異なっても良い-CH=、-N=を意味する。R¹及びR²は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルキル基、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化C₁₋₈アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、C₁₋₈アシル基、C₁₋₈アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基、あるいは、R¹及びR²は隣接して環を形成し、下記一般式 (I I)

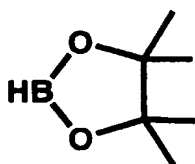


(I I)

[式中、R³は水素原子、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルキル基、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲンC₁₋₈化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、C₁₋₈アシル基、C₁₋₈アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。]を意味する]で表される芳香族複素環化合物と下記一般式 (I I I) または (I V)

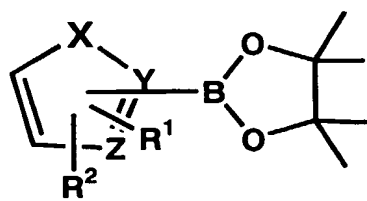


(I I I)

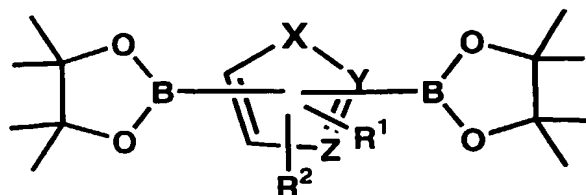


(I V)

で表されるホウ素化合物を、イリジウム含有触媒及び配位子の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (V) または (V I)



(V)

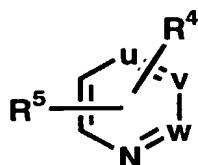


(VI)

[X、Y、Z、R¹及びR²は前記と同様]

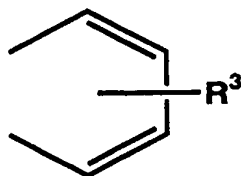
で表されるヘテロアリール型ホウ素化合物の製造方法に関する。

本発明の第2は、下記一般式(VII)



(VII)

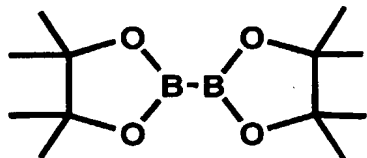
[式中、u、v、wは、同一または異なっても良い-CH=、-N=を意味を意味し、R⁴及びR⁵は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルキル基、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化C₁₋₈アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、C₁₋₈アシル基、C₁₋₈アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基、あるいは、R⁴及びR⁵は隣接して環を形成し、下記一般式(II)



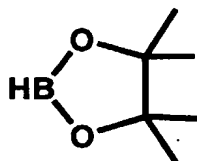
(II)

[式中、R³は水素原子、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルキル基、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲンC₁₋₈化アルキル基、ハロ

ゲン原子、カルバモイル基、 C_{1-8} アシル基、 C_{1-8} アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。]を意味する。]で表される芳香族複素環化合物と下記一般式 (I I I) または (I V)

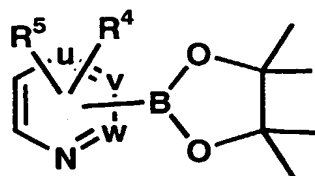


(I I I)

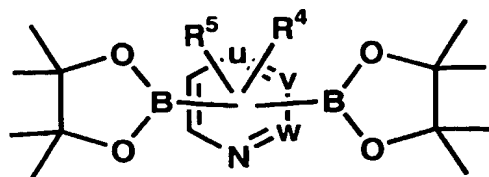


(I V)

で表されるホウ素化合物を、イリジウム含有触媒及び配位子の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (V I I I) または (I X)



(V I I I)



(IX)

[式中、u、v、wは、 R^4 、 R^5 は前記と同様]で表されるヘテロアリール型ホウ素化合物の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。本発明で原料として用いられる芳香族複素環化合物としては少なくとも1個以上の芳香族 $sp^2 C-H$ 結合を有していれば使用可能であるが、芳香族複素環化合物(I)または(VII)の具体例としてはフラン；2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-エチルフラン、3-イソプロピルフラン、2-イソプロピルフラン、2-ブチルフラン、3-ブチルフラン、2-イソブチルフラン、3-イソブチルフラン、3,4-ジメチルフラン、3-ブチル-4-メチルフラン、2,5-ジメチルフラン、3,4-ジイソプロピルフラン、2-イソプロピル-3-メチルフラン、3-ブチル-4-イソプロピルフラン、2-ブチル-5-イソプロピルフラン等のアルキルフラン類；3-メトキシフラン、2-エトキシフラン、3-ブトキシフラン、2-イソプロポキシフラン、2-メトキシフラン、3-エトキシフラン等のアルコキシフラン類；3-ニトロフラン、2-ニトロフラン等のニトロフラン類；3-シアノフラン、2-シアノフラン等のシアノフラン類；2-クロロフラン、3-クロロフラン、4-クロロフラン、2-ブロモフラン等のハロフラン類；3-トリフルオロメチルフラン、2-トリフルオロメチルフラン等のハロゲン化アルキルフラン類；3-カルバモイルフラン、2-ジメチルカルバモイルフラン、4-ジメチルカルバモイルフラン等のカルバモイルフラン類；3-アセチルフラン、2-アセチルフラン、3-ブタノイルフラン等のアシルフラン類；3-メトキシカルボニルフラン、2-メトキシカルボニルフラン、3-エトキシカルボニルフラン等のアルコキシカルボ

ニルフラン類；2-アミノフラン、3-アミノフラン、2-ジメチルアミノフラン、3-ジメチルアミノフラン等のN置換アミノフラン類；4-クロロ-3-ブチルフラン、4-メチル-2-クロロフラン等のアルキルハロフラン類；2-メトキシ-3-メチルフラン、2-メトキシ-4-メチルフラン、2-エトキシ-5-メチルフラン等のアルコキシアシルフラン類；3-クロロ-2-シアノフラン、3-クロロ-4-シアノフラン、3-クロロ-5-シアノフラン、4-クロロ-2-シアノフラン、4-クロロ-3-シアノフラン等のシアノ置換クロロフラン類；3-クロロ-2-ニトロフラン、3-クロロ-4-ニトロフラン、3-クロロ-5-ニトロフラン、4-クロロ-2-ニトロフラン、4-クロロ-3-ニトロフラン等のニトロ置換クロロフラン類；3-クロロ-4-アミノフラン、3-クロロ-5-ジメチルアミノフラン、4-クロロ-2-ジメチルアミノフラン、4-クロロ-3-ジメチルアミノフラン等のアミノクロロフラン類；3-クロロ-4-カルバモイルフラン、3-クロロ-5-ジメチルカルバモイルフラン、4-クロロ-2-ジメチルカルバモイルフラン、4-クロロ-3-ジメチルカルバモイルフラン等のカルバモイルクロロフラン類；4-クロロ-2-トリフロロメチルフラン、4-クロロ-3-トリフロロメチルフラン等のハロゲン化アルキルハロフラン類；ベンゾフラン；6-メチルベンゾフラン、4-メチルベンゾフラン、5-メチルベンゾフラン、4-イソプロピルベンゾフラン、2-イソプロピルベンゾフラン、6-イソプロピルベンゾフラン、3-イソブチルピルベンゾフラン、5,6-ジメチルベンゾフラン、4-ブチル-6-メチルベンゾフラン、2,5-ジメチルベンゾフラン、3,4-ジイソプロピルベンゾフラン、4-イソプロピル-5-メチルベンゾフラン、4-ブチル-6-イソプロピルベンゾフラン、2-ブチル-5-イソプロピルベンゾフラン等のアルキルベンゾフラン類；4-メトキシベンゾフラン、4-エトキシベンゾフラン、5-ブトキシベンゾフラン、6-イソプロポキシベンゾフラン、5-メトキシベンゾフラン、6-エトキシベンゾフラン、2-メトキシベンゾフラン等のアルコキシベンゾフラン類；4-ニトロベンゾフラン、5-ニトロベンゾフラン等のニトロベンゾフラン類；4-シアノベンゾフラン、5-シアノベンゾフラン等のシアノベンゾフラン類；4-クロロベンゾフラン、5-クロロベンゾフラン、6-クロロベンゾフラン、

4-ブロモベンゾフラン等のハロベンゾフラン類；4-トリフルオロメチルベンゾフラン、5-トリフルオロメチルベンゾフラン等のハロゲン化アルキルベンゾフラン類；4-カルバモイルベンゾフラン、5-ジメチルカルバモイルベンゾフラン、6-ジメチルカルバモイルベンゾフラン等のカルバモイルベンゾフラン類；4-アセチルベンゾフラン、5-アセチルベンゾフラン、6-ブタノイルベンゾフラン等のアシルベンゾフラン類；4-メトキシカルボニルベンゾフラン、5-メトキシカルボニルベンゾフラン、6-エトキシカルボニルベンゾフラン等のアルコキシカルボニルベンゾフラン類；4-アミノベンゾフラン、5-アミノベンゾフラン、6-ジメチルアミノベンゾフラン、4-ジメチルアミノベンゾフラン等のN置換アミノベンゾフラン類；4-クロロ-5-ブチルベンゾフラン、4-メチル-6-クロロベンゾフラン等のアルキルハロベンゾフラン類；2-メトキシ-4-メチルベンゾフラン、2-メトキシ-5-メチルベンゾフラン、2-エトキシ-5-メチルベンゾフラン等のアルコキシアルキルベンゾフラン類；4-クロロ-6-シアノベンゾフラン等のハロシアノベンゾチオフエン類；チオフエン；3-メチルチオフエン、4-メチルチオフエン、5-メチルチオフエン、3-イソプロピルチオフエン、2-イソプロピルチオフエン、4-イソプロピルチオフエン、5-イソプロピルチオフエン、2-イソプロピルチオフエン、3-イソブチルピルチオフエン、3,4-ジメチルチオフエン、3-ブチル-4-メチルチオフエン、2,5-ジメチルチオフエン、3,4-ジイソプロピルチオフエン、2-イソプロピル-3-メチルチオフエン、3-ブチル-4-イソプロピルチオフエン、2-ブチル-5-イソプロピルチオフエン等のアルキルチオフエン類；3-メトキシチオフエン、2-エトキシチオフエン、3-ブトキシチオフエン、2-イソプロポキシチオフエン、2-メトキシチオフエン、3-エトキシチオフエン、2-メトキシチオフエン等のアルコキシチオフエン類；3-ニトロチオフエン、2-ニトロチオフエン等のニトロチオフエン類；3-シアノチオフエン、2-シアノチオフエン等のシアノチオフエン類；2-クロロチオフエン、3-クロロチオフエン、4-クロロチオフエン、2-ブロモチオフエン等のハロチオフエン類；3-トリフルオロメチルチオフエン、2-トリフルオロメチルチオフエン等のハロゲン化アルキルチオフエン類；3-カルバモイルチオフエン、2-ジ

メチルカルバモイルチオフエン、4-ジメチルカルバモイルチオフエン等のカルバモイルチオフエン類；3-アセチルチオフエン、-アセチルチオフエン、3-ブタノイルチオフエン等のアシルチオフエン類；3-メトキシカルボニルチオフエン、2-メトキシカルボニルチオフエン、3-エトキシカルボニルチオフエン等のアルコキシカルボニルチオフエン類；2-アミノチオフエン、3-アミノチオフエン、2-ジメチルアミノチオフエン、3-ジメチルアミノチオフエン等のN置換アミノチオフエン類；4-クロロ-3-ブチルチオフエン、4-メチル-2-クロロチオフエン等のアルキルハロチオフエン類；2-メトキシ-3-メチルチオフエン、2-メトキシ-4-メチルチオフエン、2-エトキシ-5-メチルチオフエン等のアルコキシアルキルチオフエン類；3-クロロ-2-シアノチオフエン、3-クロロ-4-シアノチオフエン、3-クロロ-5-シアノチオフエン、4-クロロ-2-シアノチオフエン、4-クロロ-3-シアノチオフエン等のシアノクロロチオフエン類；3-クロロ-2-ニトロチオフエン、3-クロロ-4-ニトロチオフエン、3-クロロ-5-ニトロチオフエン、4-クロロ-2-ニトロチオフエン、4-クロロ-3-ニトロチオフエン等のニトロクロロチオフエン類；3-クロロ-4-アミノチオフエン、3-クロロ-5-ジメチルアミノチオフエン、4-クロロ-2-ジメチルアミノチオフエン、4-クロロ-3-ジメチルアミノチオフエン等のアミノクロロチオフエン類；3-クロロ-4-カルバモイルチオフエン、3-クロロ-5-ジメチルカルバモイルチオフエン、4-クロロ-2-ジメチルカルバモイルチオフエン、4-クロロ-3-ジメチルカルバモイルチオフエン等のカルバモイルクロロチオフエン類；4-クロロ-2-トリフロロメチルチオフエン、4-クロロ-3-トリフロロメチルチオフエン等のハロゲン化アルキルハロチオフエン類；ベンゾチオフエン、6-メチルベンゾチオフエン、4-メチルベンゾチオフエン、5-メチルベンゾチオフエン、4-イソプロピルベンゾチオフエン、2-イソプロピルベンゾチオフエン、6-イソプロピルベンゾチオフエン、3-イソブチルピルベンゾチオフエン、5,6-ジメチルベンゾチオフエン、4-ブチル-6-メチルベンゾチオフエン、2,5-ジメチルベンゾチオフエン、3,4-ジイソプロピルベンゾチオフエン、4-イソプロピル-5-メチルベンゾチオフエン、4-ブチル-6-イソプロピルベンゾ

チオフェン、2-ブチル-5-イソプロピルベンゾチオフェン等のアルキルベンゾチオフェン類；4-メトキシベンゾチオフェン、4-エトキシベンゾチオフェン、5-ブトキシベンゾチオフェン、6-イソプロポキシベンゾチオフェン、5-メトキシベンゾチオフェン、6-エトキシベンゾチオフェン、2-メトキシベンゾチオフェン等のアルコキシベンゾチオフェン類；4-ニトロベンゾチオフェン、5-ニトロベンゾチオフェン等のニトロベンゾチオフェン類；4-シアノベンゾチオフェン、5-シアノベンゾチオフェン等のシアノベンゾチオフェン類；4-クロロベンゾチオフェン、5-クロロベンゾチオフェン、6-クロロベンゾチオフェン、4-ブromoベンゾチオフェン等のハロベンゾチオフェン類；4-トリフルオロメチルベンゾチオフェン、5-トリフルオロメチルベンゾチオフェン等のハロゲン化アルキルベンゾチオフェン類；4-カルバモイルベンゾチオフェン、5-ジメチルカルバモイルベンゾチオフェン、6-ジメチルカルバモイルベンゾチオフェン等のカルバモイルベンゾチオフェン類；4-アセチルベンゾチオフェン、5-アセチルベンゾチオフェン、6-ブタノイルベンゾチオフェン等のアシルベンゾチオフェン類；4-メトキシカルボニルベンゾチオフェン、5-メトキシカルボニルベンゾチオフェン、6-エトキシカルボニルベンゾチオフェン等のアルコキシカルボニルベンゾチオフェン類；4-アミノベンゾチオフェン、5-アミノベンゾチオフェン、6-ジメチルアミノベンゾチオフェン、4-ジメチルアミノベンゾチオフェン等のN置換アミノベンゾチオフェン類；4-クロロ-5-ブチルベンゾチオフェン、4-メチル-6-クロロベンゾチオフェン等のアルキルハロベンゾチオフェン類；2-メトキシ-4-メチルベンゾチオフェン、2-メトキシ-5-メチルベンゾチオフェン、2-エトキシ-5-メチルベンゾチオフェン等のアルコキシアルキルベンゾチオフェン類；4-クロロ-6-シアノベンゾチオフェン等のハロシアノベンゾチオフェン類；ピロール、2-クロロピロール、3-クロロピロール、4-クロロピロール、2-ブromoピロール等のハロピロール類；3-メチルピロール、4-メチルピロール、5-メチルピロール、3-イソプロピルピロール、2-イソプロピルピロール、4-イソプロピルピロール、5-イソプロピルピロール、2-イソプロピルピロール、3-イソブチルピロール、3,4-ジメチルピロール、3-ブチル-4-メチルピロール、

2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジイソプロピルピロール、2-イソプロピル-3-メチルピロール、3-ブチル-4-イソプロピルピロール、2-ブチル-5-イソプロピルピロール等のアルキルピロール類；3-メトキシピロール、2-エトキシピロール、3-ブトキシピロール、2-イソプロポキシピロール、2-メトキシピロール、3-エトキシピロール、2-メトキシピロール等のアルコキシピロール類；2-クロロ-3-メトキシピロール、2-クロロ-4-メトキシピロール、2-クロロ-5-エトキシピロール、3-ニトロピロール、2-ニトロピロール等のニトロピロール類；3-シアノピロール、2-シアノピロール等のシアノピロール類；3-クロロピロール、2-クロロピロール、3-ブromoピロール、2-ブromoピロール等のハロゲン化ピロール類；3-トリフルオロメチルピロール、2-トリフルオロメチルピロール等のハロゲン化アルキルピロール類；3-カルバモイルピロール、2-ジメチルカルバモイルピロール、4-ジメチルカルバモイルピロール等のカルバモイルピロール類；3-アセチルピロール、-アセチルピロール、3-ブタノイルピロール等のアシルピロール類；3-メトキシカルボニルピロール、-メトキシカルボニルピロール、3-エトキシカルボニルピロール等のアルコキシカルボニルピロール類；2-アミノピロール、3-アミノピロール、2-ジメチルアミノピロール、3-ジメチルアミノピロール等のN置換アミノピロール類；4-クロロ-3-ブチルピロール、4-メチル-2-クロロピロール等のアルキルハロピロール類；2-メトキシ-3-メチルピロール、2-メトキシ-4-メチルピロール、2-エトキシ-5-メチルピロール等のアルコキシアルキルピロール類；3-クロロ-2-シアノピロール、3-クロロ-4-シアノピロール、3-クロロ-5-シアノピロール、4-クロロ-2-シアノピロール、4-クロロ-3-シアノピロール等のシアノ置換クロロピロール類；3-クロロ-2-ニトロピロール、3-クロロ-4-ニトロピロール、3-クロロ-5-ニトロピロール、4-クロロ-2-ニトロピロール、4-クロロ-3-ニトロピロール等のニトロ置換クロロピロール類；3-クロロ-4-アミノピロール、3-クロロ-5-ジメチルアミノピロール、4-クロロ-2-ジメチルアミノピロール、4-クロロ-3-ジメチルアミノピロール等のアミノクロロピロール類；3-クロロ-4-カルバモイルピロール、3-クロロ-5

ージメチルカルバモイルピロール、4-クロロ-2-ジメチルカルバモイルピロール、4-クロロ-3-ジメチルカルバモイルピロール等のカルバモイルクロロピロール類；4-クロロ-2-トリフロロメチルピロール、4-クロロ-3-トリフロロメチルピロール等のハロゲン化アルキルハロピロール類；前記ピロール類のピロール環の窒素にメチル、エチル、ベンジル等のアルキル基、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル等のアシル基、t-ブチルジメチルシリル、トリメチルシリル等の置換シリル基、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基等の置換基を有したN置換ピロール類；インドール、6-メチルインドール、4-メチルインドール、5-メチルインドール、4-イソプロピルインドール、2-イソプロピルインドール、6-イソプロピルインドール、3-イソブチルピルインドール、5,6-ジメチルインドール、4-ブチル-6-メチルインドール、2,5-ジメチルインドール、3,4-ジイソプロピルインドール、4-イソプロピル-5-メチルインドール、4-ブチル-6-イソプロピルインドール、2-ブチル-5-イソプロピルインドール等のアルキルインドール類；4-メトキシインドール、4-エトキシインドール、5-ブトキシインドール、6-イソプロポキシインドール、5-メトキシインドール、6-エトキシインドール、2-メトキシインドール等のアルコキシインドール類；4-ニトロインドール、5-ニトロインドール等のニトロインドール類；4-シアノインドール、5-シアノインドール等のシアノインドール類；4-クロロインドール、5-クロロインドール、6-クロロインドール、4-プロモインドール等のハロインドール類；4-トリフルオロメチルインドール、5-トリフルオロメチルインドール等のハロゲン化アルキルインドール類；4-カルバモイルインドール、5-ジメチルカルバモイルインドール、6-ジメチルカルバモイルインドール等のカルバモイルインドール類；4-アセチルインドール、5-アセチルインドール、6-ブタノイルインドール等のアシルインドール類；4-メトキシカルボニルインドール、5-メトキシカルボニルインドール、6-エトキシカルボニルインドール等のアルコキシカルボニルインドール類；4-アミノインドール、5-アミノインドール、6-ジメチルアミノインドール、4-ジメチルアミノインドール等のN置換アミノインドール類；4-クロロ-5-ブチルインドール、4-

メチル-6-クロロインドール等のアルキルハロインドール類；2-メトキシ-4-メチルインドール、2-メトキシ-5-メチルインドール、2-エトキシ-5-メチルインドール等のアルコキシアルキルインドール類；4-クロロ-6-シアノインドール等のハロシアノインドール類；前記インドール類のインドール環上窒素にメチル、エチル、ベンジル等のアルキル基、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル等のアシル基、t-ブチルジメチルシリル、トリメチルシリル等の置換シリル基、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基等の置換基を有したN置換インドール類；ピリジン；2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、2-エチルピリジン、3-イソプロピルピリジン、2-イソプロピルピリジン、2-ブチルピリジン、3-ブチルピリジン、2-イソブチルピリジン、3-イソブチルピリジン、3,4-ジメチルピリジン、3-ブチル-4-メチルピリジン、2,5-ジメチルピリジン、3,4-ジイソプロピルピリジン、2-イソプロピル-3-メチルピリジン、3-ブチル-4-イソプロピルピリジン、2-ブチル-5-イソプロピルピリジン等のアルキルピリジン類；3-メトキシピリジン、2-エトキシピリジン、3-ブトキシピリジン、2-イソプロポキシピリジン、2-メトキシピリジン、3-エトキシピリジン等のアルコキシピリジン類；3-ニトロピリジン、2-ニトロピリジン等のニトロピリジン類；3-シアノピリジン、2-シアノピリジン等のシアノピリジン類；2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、4-クロロピリジン、2-ブロモピリジン等のハロピリジン類；3-トリフルオロメチルピリジン、2-トリフルオロメチルピリジン等のハロゲン化アルキルピリジン類；3-カルバモイルピリジン、2-ジメチルカルバモイルピリジン、4-ジメチルカルバモイルピリジン等のカルバモイルピリジン類；3-アセチルピリジン、2-アセチルピリジン、3-ブタノイルピリジン等のアシルピリジン類；3-メトキシカルボニルピリジン、2-メトキシカルボニルピリジン、3-エトキシカルボニルピリジン等のアルコキシカルボニルピリジン類；2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、3-ジメチルアミノピリジン等のN置換アミノピリジン類；4-クロロ-3-ブチルピリジン、4-メチル-2-クロロピリジン等のアルキルハロピリジン類；2-メトキシ-3-メチルピリジン、2-メトキシ-4-メ

チルピリジン、2-エトキシ-5-メチルピリジン等のアルコキシアルキルピリジン類；3-クロロ-2-シアノピリジン、3-クロロ-4-シアノピリジン、3-クロロ-5-シアノピリジン、4-クロロ-2-シアノピリジン、4-クロロ-3-シアノピリジン等のシアノ置換クロロピリジン類；3-クロロ-2-ニトロピリジン、3-クロロ-4-ニトロピリジン、3-クロロ-5-ニトロピリジン、4-クロロ-2-ニトロピリジン、4-クロロ-3-ニトロピリジン等のニトロ置換クロロピリジン類；3-クロロ-4-アミノピリジン、3-クロロ-5-ジメチルアミノピリジン、4-クロロ-2-ジメチルアミノピリジン、4-クロロ-3-ジメチルアミノピリジン等のアミノクロロピリジン類；3-クロロ-4-カルバモイルピリジン、3-クロロ-5-ジメチルカルバモイルピリジン、4-クロロ-2-ジメチルカルバモイルピリジン、4-クロロ-3-ジメチルカルバモイルピリジン等のカルバモイルクロロピリジン類；4-クロロ-2-トリフロロメチルピリジン、4-クロロ-3-トリフロロメチルピリジン等のハロゲン化アルキルハロピリジン類；キノリン；6-メチルキノリン、4-メチルキノリン、5-メチルキノリン、4-イソプロピルキノリン、2-イソプロピルキノリン、6-イソプロピルキノリン、3-イソブチルキノリン、5,6-ジメチルキノリン、4-ブチル-6-メチルキノリン、2,5-ジメチルキノリン、3,4-ジイソプロピルキノリン、4-イソプロピル-5-メチルキノリン、4-ブチル-6-イソプロピルキノリン、2-ブチル-5-イソプロピルキノリン等のアルキルキノリン類；4-メトキシキノリン、4-エトキシキノリン、5-ブトキシキノリン、6-イソプロポキシキノリン、5-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、2-メトキシキノリン等のアルコキシキノリン類；4-ニトロキノリン、5-ニトロキノリン等のニトロキノリン類；4-シアノキノリン、5-シアノキノリン等のシアノキノリン類；4-クロロキノリン、5-クロロキノリン、6-クロロキノリン、4-ブromoキノリン等のハロキノリン類；4-トリフルオロメチルキノリン、5-トリフルオロメチルキノリン等のハロゲン化アルキルキノリン類；4-カルバモイルキノリン、5-ジメチルカルバモイルキノリン、6-ジメチルカルバモイルキノリン等のカルバモイルキノリン類；4-アセチルキノリン、5-アセチルキノリン、6-ブタノイルキノリン等のアシルキノリン

類；4-メトキシカルボニルキノリン、5-メトキシカルボニルキノリン、6-エトキシカルボニルキノリン等のアルコキシカルボニルキノリン類；4-アミノキノリン、5-アミノキノリン、6-ジメチルアミノキノリン、4-ジメチルアミノキノリン等のN置換アミノキノリン類；4-クロロ-5-ブチルキノリン、4-メチル-6-クロロキノリン等のアルキルハロキノリン類；2-メトキシ-4-メチルキノリン、2-メトキシ-5-メチルキノリン、2-エトキシ-5-メチルキノリン等のアルコキシアルキルキノリン類；4-クロロ-6-シアノキノリン等のハロシアノキノリン類；水素原子、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルキル基、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化 C_{1-8} アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 C_{1-8} アシル基、 C_{1-8} アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基等の置換基を有する、イミダゾール類、トリアゾール類、オキサゾール類、チアゾール類、ピラゾール類、イソキサゾール類、イソチアゾール類、ピラジン類、ピリミジン類、ピリダジン類等を挙げることができる。

本発明に用いられるイリジウム含有触媒としてはイリジウム(Ir)を含有した化合物であれば何れでも良いが、好ましくはイリジウム含有触媒が下記一般式(X)

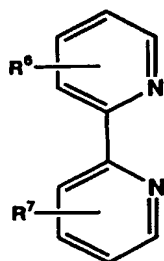


(X)

で表される Ir のカチオン部分とAのアニオン部分とBのアルケン部分から構成されている触媒である。さらに好ましくはAのアニオン部分は塩素原子、アルコキシ基、水酸基、置換基を有しても良いフェニルオキシ基であり、BはCOD(1,5-シクロオクタジエン)、COE(1-シクロオクテン)、インデン等のアルケン含有化合物であり、nは1または2である。具体的には、 $\text{IrCl}(\text{COD})$ 、 $\text{IrCl}(\text{COE})$ 、 $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})$ 、 $\text{Ir}(\text{OH})(\text{COD})$ 、 $\text{Ir}(\text{OPh})(\text{COD})$ 等が挙げられる。その使用量はピ

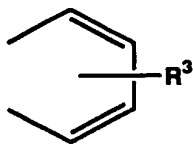
ス（ピナコラート）ジボロンまたはピナコールボランに対し、1/100000 モル～1 モル、好ましくは 1/10000 モル～1/10 モルである。

本発明に用いられる配位子としてはイリジウム含有触媒に配位する能力を有するルイス塩基であれば特に限定されないが、好ましくは 2 座配位性のルイス塩基化合物であり、さらに好ましくは下記一般式（X I）で示される置換基を有しても良いビピリジンの部分構造を有した化合物である。



(X I)

[式中、 R^6 及び R^7 は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルキル基、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化 C_{1-8} アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 C_{1-8} アシル基、 C_{1-8} アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基あるいは、6 位及び 6' 位に置換された R^6 及び R^7 は下記一般式（I I）を表す。]



(I I)

[式中、 R^3 は水素原子、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルキル基、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン C_{1-8} 化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 C_{1-8} アシル基、 C_{1-8} アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。]具体的にはトリフェニルホスフィン、トリ

ブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、テトラメチルエチレンジアミン、エチレンジアミン等のエチレンジアミン類、4,4'-ジ-1-ブチルピピリジン、2,2'-ピピリジン、4,4'-ジ-メトキシピピリジン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ピピリジン、4,4'-ジクロロピピリジン、4,4'-ジニトロピピリジン等のピピリジン類、1,10-フェナンスロリン等が挙げられ、好ましくは、4,4'-ジ-1-ブチルピピリジン、2,2'-ピピリジン、4,4'-ジ-メトキシピピリジン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ピピリジン、4,4'-ジクロロピピリジン、4,4'-ジニトロピピリジンのピピリジン類が挙げられる。その使用量はビス(ピナコラート)ジボロンまたはピナコールボランに対し、1/100000 モル～1 モル、好ましくは 1/10000 モル～1/10 モルである。

本発明の反応は無溶媒で行うことも可能であるが、適宜、溶媒を使用することもできる。本発明に用いられる溶媒としては、反応に影響を与えなければ特に限定はなく、例えば、オクタン、ペンタン、ヘプタン、ヘキサン等の炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン類；アセトン、エチルメチルケトン、ジメチルスルホキシド等のケトン・スルホキシド類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；アセトニトリル等のニトリル類；ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、アニソール等のエーテル類；メタノール・エタノール・プロパノール・エチレングリコール・プロピレングリコール等のアルコール類、好ましくはオクタン、ペンタン、ヘプタン、ヘキサン等の炭化水素類などが挙げられる。反応は0℃～180℃、好ましくは10℃～150℃の温度範囲で行う。

前記芳香族複素環化合物(I)または(VII)と前記(III)または(IV)で表されるホウ素化合物の使用割合を適宜選択することによりモノホウ素化とジホウ素化を所望の生成割合に調節することが可能である。モノホウ素化とジホウ素化の生成比はホウ素化合物(III)または(IV)に対する芳香族複素環(I)または(VII)の割合で変化し、芳香族複素環(I)または(VII)を過剰に使用するほど、モノホウ素化が優先して起こる。通常、モノホウ素化を目的とした場合、ホウ素化合物(III)または(IV)に対し芳香族複素環(I)また

は(V I I)を2倍モル～100倍モル好ましくは2倍モル～50倍モルである。また、ジホウ素化を目的とした場合はホウ素化合物(I I I)または(I V)に対し芳香族複素環(I)または(V I I)を1/100倍モル～2倍モル、好ましくは1/10倍モル～1.5倍モルである。

反応時間は反応温度、触媒量等により異なるが通常0.2～120時間であり、好ましくは2～24時間である。また、反応中に酸素による触媒の失活を防ぐ為に、反応は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどである。また、反応圧力は特に制限されないが、通常大気圧で行われる。

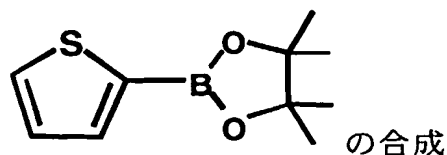
かくして、本発明の目的化合物である一般式(V)、(V I)、(V I I I)、(I X)で表される芳香族複素環ホウ素化合物が得られるが、純度を向上させるために、飽和食塩水などの洗浄、濃縮、晶析、結晶化、蒸留などの通常の精製操作を行なうことができる。また、シリカゲル、アルミナなどで処理を施してもよい。

(実施例)

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定させるものではない。

実施例 1

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエン:

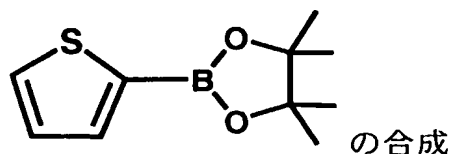


ビス(ピナコラート)ジボロン(1 mmol)、芳香族複素環化合物としてチオフエン(10 mmol)、触媒として IrCl(COD)(0.03mmol)及び配位子として dtbpy(0.03mmol) およびオクタン6 mlを混合し、80℃で16時間加熱攪拌した。室温に冷却したのち、トルエンで希釈し、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮し、残渣を蒸留し、収率75%で2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエンを得た。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, TMS) δ 1.35(s,

12 H), 7.20 (dd, 1 H, $J = 3.7$ and 4.6 Hz), 7.64 (d, 1 H, $J = 4.6$ Hz), 7.66 (d, 1 H, $J = 3.4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 24.75, 84.07, 128.21, 132.35, 137.14; MS m/e 43 (33), 110 (50), 111 (100), 124 (82), 195 (72), 210 (M^+ , 96); exact mass calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BO}_2\text{S}$ 210.0886, found 210.0881.

実施例 2

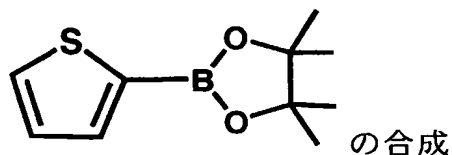
2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエン:



配位子として dtbpy の代わりに bpy を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 60% であった。

実施例 3

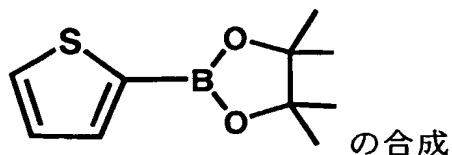
2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエン:



触媒として $\text{IrCl}(\text{COD})$ の代わりに $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})$ を用い 25°C で 4 時間反応させた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 88% であった。

実施例 4

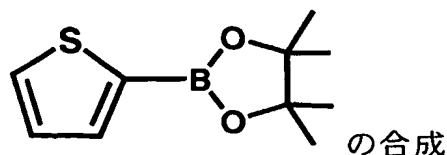
2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエン:



触媒として $\text{IrCl}(\text{COD})$ の代わりに $\text{Ir}(\text{OH})(\text{COD})$ を用い 25°C で 4 時間反応させた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 86% であった。

実施例 5

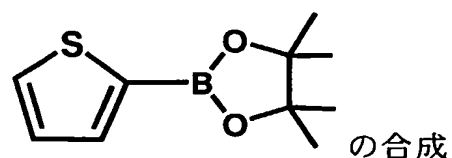
2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエン:



触媒として $\text{IrCl}(\text{COD})$ の代わりに $\text{Ir}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{COD})$ を用い 25°C で 4 時間反応させた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 82% であった。

実施例 6

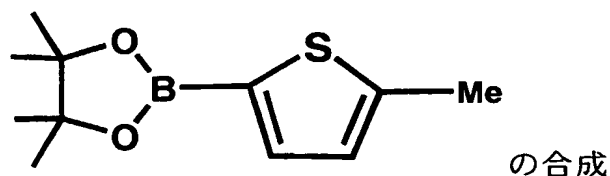
2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエン:



ビス(ピナコラート)ジボロンの代わりにピナコールボラン 1.0 mmol を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 75% であった。

実施例 7

2-メチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエン:

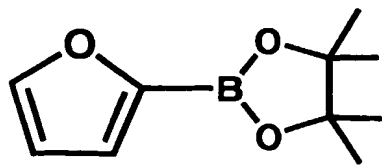


芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりに 2-メチルチオフエンを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 85% であった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 1.33 (s, 12 H), 2.53 (s, 3 H), 6.84 (d, 1 H, $J = 3.4$ Hz), 7.45 (d, 1 H, $J = 3.4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 15.36, 24.72, 83.85, 126.98, 137.62, 147.52; MS m/e 123 (31), 124 (76), 138 (85), 209 (49), 224 (M^+ , 100); exact mass calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BO}_2\text{S}$ 224.1042, found 224.1044.

実施例 8

(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フラン:

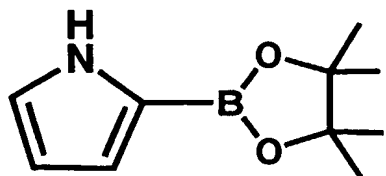


の合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにフランを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 80 % (2 位ホウ素化体 / 3 位ホウ素化 = 92 / 8) であった。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (2-isomer) 1.35 (s, 12 H), 6.45 (dd, 1 H, J = 1.7 and 3.4 Hz), 7.08 (d, 1 H, J = 3.4 Hz), 7.66 (d, 1 H, J = 1.4 Hz), (3-isomer) 1.32 (s, 12 H), 6.59 (dd, 1 H, J = 0.7 and 1.7 Hz), 7.47 (t, 1 H, J = 1.5 Hz), 7.78 (m, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ (2-isomer) 24.73, 84.20, 110.30, 123.19, 147.31, (3-isomer) not observed; MS m/e 43 (33), 95 (28), 109 (31), 151 (100), 179 (29), 194 (M⁺, 39); exact mass calcd for C₁₀H₁₅BO₃ 194.1114, found 194.1122.

実施例 9

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピロール:

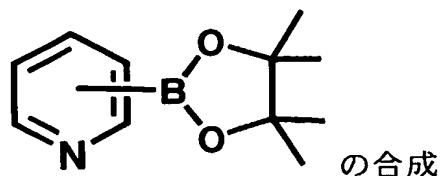


の合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにピロールを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 60 % であった。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ 1.32 (s, 12 H), 6.30 (ddd, 1 H, J = 2.3, 2.3, and 3.4 Hz), 6.85 (ddd, 1 H, J = 1.2, 2.2, and 3.4 Hz), 7.00 (ddd, 1 H, J = 1.2, 2.4, and 2.4 Hz), 8.79 (br s, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ 24.75, 83.56, 109.70, 119.99, 122.64; MS m/e 107 (49), 178 (41), 193 (M⁺, 100);

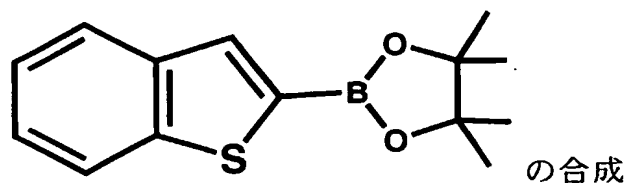
実施例 10

(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン:



芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりにピリジンを2 mmol 用い、反応を100℃とし実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は60%であった。
 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (4-isomer), (3-isomer); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (4-isomer), (3-isomer); MS m/e 105 (32), 106 (73), 119 (100), 190 (99), 205 (M^+ , 90); exact mass calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BNO}_2$ 205.1274, found 205.1265
 実施例 1 1

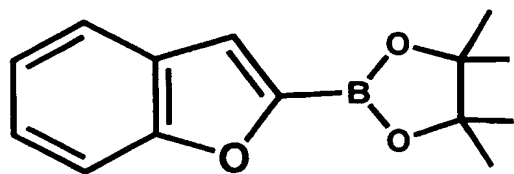
2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゾ[b]チオフエン:



芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりにベンゾチオフエンを4 mmol 用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は85%であった。
 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 1.38 (s, 12 H), 7.35 (ddd, 1 H, J = 1.7, 7.3, and 8.8 Hz), 7.37 (ddd, 1 H, J = 1.8, 7.1, and 9.0 Hz), 7.85 (dd, 1 H, J = 2.2 and 9.0 Hz), 7.89 (s, 1 H), 7.91 (dd, 1 H, J = 1.5 and 9.0 Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 24.80, 84.43, 122.51, 124.08, 124.36, 125.29, 134.48, 140.43, 143.71; MS m/e 160 (80), 174 (87), 259 (25), 260 (M^+ , 100); exact mass calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BO}_2\text{S}$ 260.1042, found 260.1038.

実施例 1 2

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゾ[b]フラン:

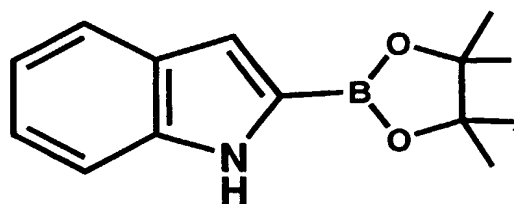


の合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりにベンゾフランを4 mmol 用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は87% (2位ホウ素化体 / 3位ホウ素化 = 93/7) であった。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (2-isomer) 1.39 (s, 12 H), 7.23 (t, 1 H, J = 7.4 Hz), 7.34 (dt, 1 H, J = 1.2 and 7.8 Hz), 7.40 (s, 1 H), 7.57 (d, 1 H, J = 8.5 Hz), 7.63 (d, 1 H, J = 7.8 Hz), (3-isomer) 1.37 (s, 12 H), 7.26 (ddd, 1 H, J = 1.8, 7.3, and 9.3 Hz), 7.29 (ddd, 1 H, J = 2.1, 7.3, and 9.5 Hz), 7.50 (dd, 1 H, J = 2.4 and 6.6 Hz), 7.92 (dd, 1 H, J = 2.7 and 6.3 Hz), 7.95 (s, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ (2-isomer) 24.77, 84.68, 111.97, 119.53, 121.88, 122.71, 125.93, 127.48, 157.51, (3-isomer) not observed; MS m/e 144 (38), 158 (25), 201 (100), 244 (M⁺, 72); exact mass calcd for C₁₄H₁₇BO₃ 244.1271, found 244.1274

実施例 13

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)インドール:



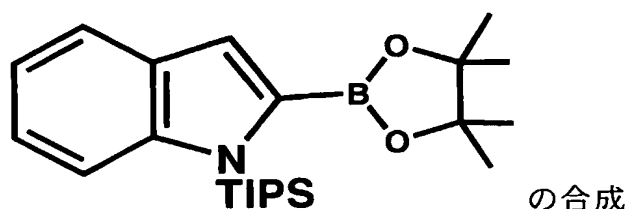
の合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりにインドールを4 mmol 用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は89%であった。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ 1.36 (s, 12 H), 7.09 (t, 1 H, J = 7.7 Hz), 7.11 (s, 1 H), 7.23 (t, 1 H, J = 8.3 Hz), 7.38 (d, 1 H, J = 8.3 Hz), 7.67 (d, 1 H, J = 7.8 Hz), 8.56 (br s, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ 24.81, 84.13, 111.24, 113.84, 119.77, 121.58, 123.61, 128.27, 138.20; MS m/e 143 (35), 186 (42), 242 (27), 243 (M⁺, 100); exact mass calcd

for $C_{14}H_{18}BNO_2$ 243.1431, found 243.1438.

実施例 14

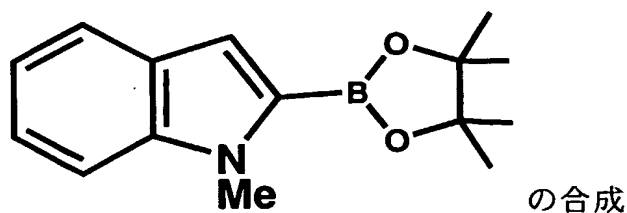
3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-1-(トリイソプロピルシリル)インドール:



芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにN-トリイソプロピルシリルインドールを4 mmol用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は81%であった。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ 1.14 (d, 18 H, $J = 7.6$ Hz), 1.37 (s, 12 H), 1.74 (qq, 3 H, $J = 7.6$ and 7.6 Hz), 7.13 (ddd, 1 H, $J = 1.8, 7.3$, and 9.0 Hz), 7.16 (ddd, 1 H, $J = 1.5, 7.1$, and 8.5 Hz), 7.50 (dd, 1 H, $J = 2.3$ and 6.5 Hz), 7.67 (s, 1 H), 8.06 (dd, 1 H, $J = 2.8$ and 6.2 Hz,); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ 12.73, 18.13, 24.96, 82.69, 113.71, 120.41, 121.48, 122.36, 135.13, 141.19, 141.84; MS m/e 230 (28), 356 (27), 399 (M^+ , 100); exact mass calcd for $C_{23}H_{38}BNO_2Si$ 399.2764, found 399.2766.

実施例 15

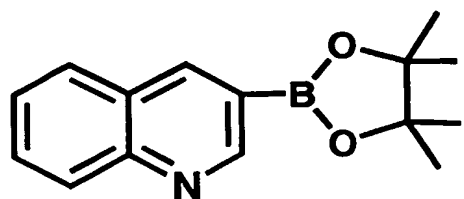
1-メチル-3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)インドール:



芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにN-メチルインドールを4 mmol用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は64%であった。

実施例 16

3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)キノリン:



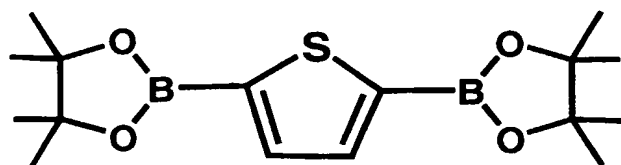
の合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにキノリン用い100℃で反応した以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は81%であった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 1.40 (s, 12 H), 7.57 (t, 1 H, $J = 7.4$ Hz), 7.77 (t, 1 H, $J = 7.7$ Hz), 7.86 (d, 1 H, $J = 8.1$ Hz), 8.16 (d, 1 H, $J = 8.1$ Hz), 8.66 (s, 1 H), 9.21 (s, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 24.93, 84.35, 126.48, 127.58, 128.42, 129.37, 130.54, 144.28, 149.45, 154.81; MS m/e 155 (89), 169 (54), 198 (37), 240 (83), 255 (M^+ , 100); exact mass calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BNO}_2$ 255.1430, found 255.1427.

実施例 17

2,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェン:



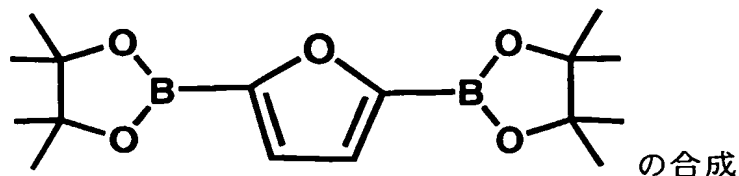
の合成

ビス(ピナコラート)ジボロン(1.1 mmol)、チオフェン(1.0 mmol)、 $\text{IrCl}(\text{COD})$ (0.03 mmol)及びdtbpy(0.03 mmol)およびオクタン6 mlを混合し、80℃で16時間加熱攪拌した。室温に冷却したのち、トルエンで希釈し、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮し、残渣を蒸留し、2,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェン 0.8 mmolを得た。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 1.34 (s, 24 H), 7.67 (s, 2 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 24.74, 84.11, 137.66; MS m/e 43 (50), 59 (27), 237 (43), 250 (100), 321 (32), 336 (M^+ , 55); exact mass calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{O}_4\text{S}$ 336.1738, found 336.1750.

実施例 18

ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フラン:

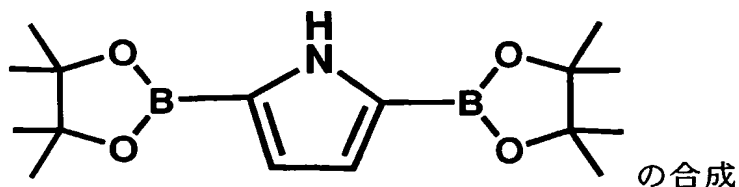
27



芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにフランを用いた以外は実施例 15 と同様の操作を繰り返した。収率は 70 % (2,5 位ジボウ素化体 / 2,4 位ジボウ素化 = 88 / 12) であった。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (2,5-isomer) 1.33 (s, 24 H), 7.06 (s, 2 H), (2,4-isomer) δ 1.30 (s, 24 H), 7.28 (s, 1 H), 7.96 (s, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (2,5-isomer) 24.74, 84.23, 123.30, (2,4-isomer) not observed; MS m/e 83 (27), 235 (29), 276 (47), 277 (100), 305 (30), 320 (M^+ , 63); exact mass calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{O}_5$ 320.1966, found 320.1962.

実施例 19

2,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピロール:

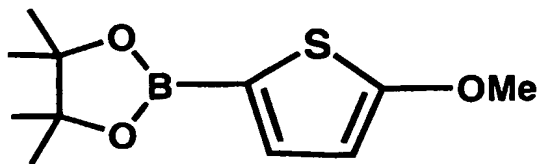


芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにピロールを用いた以外は実施例 15 と同様の操作を繰り返した。収率は 79 % であった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 1.31 (s, 24 H), 6.83 (d, 2 H, $J = 2.0$ Hz), 9.28 (br s, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 24.73, 83.71, 120.35; MS m/e 234 (29), 319 (M^+ , 100); exact mass calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{NO}_4$ 319.2126, found 319.2123.

実施例 20

2-メトキシ-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェン:

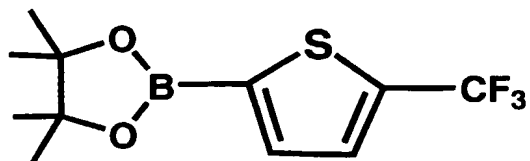


の合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりに2-メトキシチオフエンを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は82%であった。

実施例 2 1

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-5-(トリフルオロメチル)チオフエン：

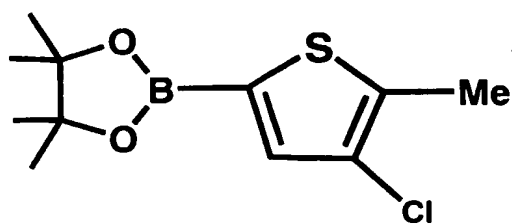


の合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりに2-トリフルオロメチルチオフエンを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は82%であった。

実施例 2 2

3-クロロ-2-メチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエン：



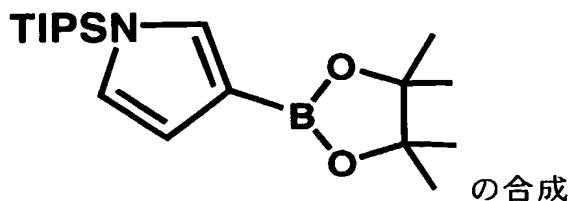
の合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりに3-クロロ-2-メチルチオフエンを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は79%であった。

実施例 2 3

3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-1-(トリイソプロ

ピルシリル)ピロール:



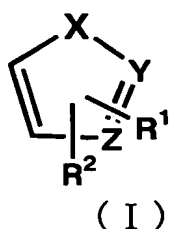
芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにN-トリイソプロピルシリルピロールを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は77%であった。: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 1.09 (d, 18 H, $J = 7.6$ Hz), 1.32 (s, 12 H), 1.46 (qq, 3 H, $J = 7.6$ and 7.6 Hz), 6.62 (dd, 1 H, $J = 1.2$ and 2.4 Hz), 6.81 (br t, 1 H, $J = 2.8$ Hz), 7.23 (br d, 1 H, $J = 1.2$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 11.67, 17.81, 24.87, 82.71, 115.61, 124.96, 133.67; MS m/e 83 (35), 223 (51), 224 (70), 348 (30), 349 (M^+ , 100); exact mass calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{BNO}_2\text{Si}$ 349.2608, found 349.2605.

産業上の利用性

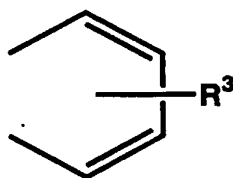
本発明の製造法によれば芳香族複素環(I)または(VII)と前記(III)または(IV)で表されるホウ素化合物の使用割合を調整することによりモノホウ素化とジホウ素化を所望の割合で調節することが可能である。本発明は芳香族複素環化合物を一段階で且つ緩和な条件で収率良くモノおよびジホウ素化することが可能な、経済的で簡便かつ工業的に優れた方法である。

請求の範囲

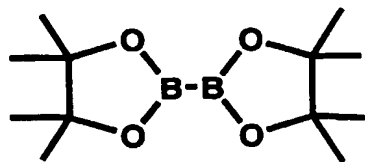
1. 下記一般式 (I)



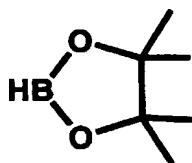
[式中、Xは酸素原子、硫黄原子、置換基を有しても良いイミノ基を意味し、YおよびZは同一または異なっても良い-CH=、-N=を意味する。R¹ 及び R² は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルキル基、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化C₁₋₈アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、C₁₋₈アシル基、C₁₋₈アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基、あるいは、R¹ 及び R² は隣接して下記一般式 (II)



[式中、R³は水素原子、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルキル基、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲンC₁₋₈化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、C₁₋₈アシル基、C₁₋₈アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。]を意味する]で表される芳香族複素環化合物と下記一般式 (III) または (IV)

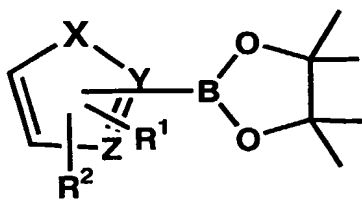


(III)

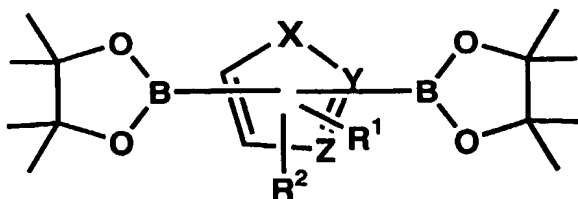


(IV)

で表されるホウ素化合物を、イリジウム含有触媒及び配位子の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (V) または (VI)



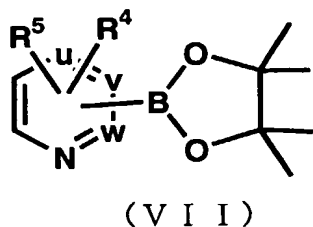
(V)



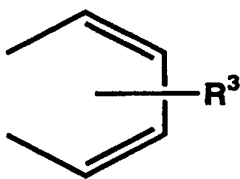
(VI)

で表されるヘテロアリール型ホウ素化合物の製造方法。

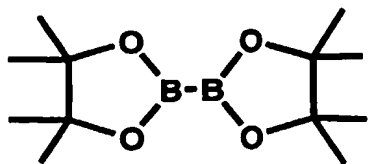
2. 下記一般式 (V I I)



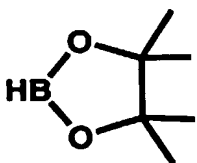
[式中、u、v、wは同一または異なっても良い-CH=、-N=を意味を意味し、R⁴及びR⁵は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルキル基、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化C₁₋₈アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、C₁₋₈アシル基、C₁₋₈アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基、あるいは、R⁴及びR⁵は隣接して下記一般式 (I I)



[式中、R³は水素原子、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルキル基、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲンC₁₋₈化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、C₁₋₈アシル基、C₁₋₈アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。]を意味する。]で表される芳香族複素環化合物と下記一般式 (I I I) または (I V)

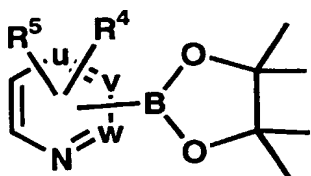


(III)

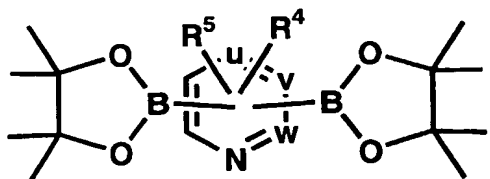


(IV)

で表されるホウ素化合物を、イリジウム含有触媒及び配位子の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (VIII) または (IX)



(VIII)



(IX)

[式中、u、v、wは、 R^4 、 R^5 は前記と同様]で表されるヘテロアリアル型ホウ素化合物の製造方法。

3. イリジウム含有触媒が下記一般式 (X)



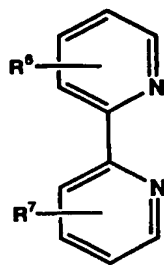
[式中、Aは塩素原子、直鎖または分岐状のC₁₋₈アルコキシ基、水酸基または、置換基を有してもよいフェニルオキシ基を意味し、Bは1, 5-シクロオクタジエン、または1-シクロオクテンを意味し、nは1または2を意味する。]である請求項1または2記載の製造方法。

4. イリジウム含有触媒のAがメトキシ基であり、Bが1, 5-シクロオクタジエンであり、nが1である請求項3記載の製造方法。

5. イリジウム含有触媒のAが塩素原子であり、Bが1, 5-シクロオクタジエンであり、nが1である請求3記載の製造方法。

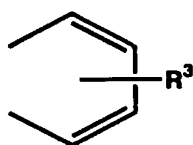
6. イリジウム含有触媒のAが塩素原子であり、Bが1-シクロオクテンであり、nが2である請求項3記載の製造方法。

7. 配位子が下記一般式 (X I)



(XI)

[式中、 R^6 及び R^7 は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルキル基、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化 C_{1-8} アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 C_{1-8} アシル基、 C_{1-8} アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基あるいは、6位及び6'位に置換された R^6 及び R^7 は下記一般式(I I)



(II)

[式中、 R^3 は水素原子、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルキル基、直鎖または分岐状の C_{1-8} アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン C_{1-8} 化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 C_{1-8} アシル基、 C_{1-8} アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。]を意味する。]である請求項1乃至6の何れか1項記載の製造方法。

8. 配位子が2, 2'-ビピリジンである請求項7記載の製造方法。

9. 配位子が4, 4'-ジ-tert-ブチル-2, 2'-ビピリジンである請求項7記載の製造方法。

10. 反応を溶媒存在下で行うことを特徴とする請求項1乃至9の何れか1項記載の製造方法。
11. 溶媒が炭化水素である請求項10記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F5/04, C07F15/00, C07D213/22, B01J31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F5/04, C07F15/00, C07D213/22, B01J31/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	TAKAGI, Jun et al., Iridium-catalyzed C-H coupling reaction of heteroaromatic compounds with bis (pinacolato) diboron: regioselective synthesis of heteroarylboronates Tetrahedron Letters, 2002, Vol.43, No.32, pages 5649 to 5651	1-11
X A	Cho, Jian-Yang et al., Steric and Chelate Directing Effects in Aromatic Borylation Journal of the American Chemical Society, (2000), 122(51), 12868-12869	2 1,3-11
A	WO 98/45265 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION), 15 October, 1998 (15.10.98), & EP 986541 A1 & JP 2002-505663 A & US 2002/32339 A1	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2003 (20.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02569

Formula (VII) in claim 2 is an error, so that this international search has been made on the basis of the finding that formula (VII) in page 5 of the description represents a correct structure.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F5/04, C07F15/00, C07D213/22, B01J31/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F5/04, C07F15/00, C07D213/22, B01J31/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	TAKAGI, Jun et al., Iridium-catalyzed C-H coupling reaction of heteroaromatic compounds with bis(pinacolato)diboron: regioselective synthesis of heteroarylboronates Tetrahedron Letters, 2002, Vol. 43 No. 32, p. 5649-5651	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司



4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	Cho, Jian-Yang et al., Steric and Chelate Directing Effects in Aromatic Borylation Journal of the American Chemical Society (2000), 122(51), 12 868-12869	2 1,3-11
A	WO 98/45265 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 1998. 10. 15 & EP 986541 A1 & JP 2002-505663 A & US 2002/32339 A1	1-11

請求の範囲第2項の式(V I I)は誤記であり、明細書5頁の式(V I I)が正しい構造であると認定して国際調査を行った。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.